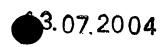
# Rec'd PCT/PT® 18 APR 2005





PCT/JP 2004/010286



## 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 8月 8日

REC'D 2 9 JUL 2004

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2003-289607

WIPO PCT

[ST. 10/C]:

[JP2003-289607]

出 願
Applicant(s):

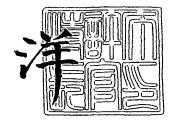
住友電気工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 6月30日

), P





大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社

大阪製作所内 山川 真弘

【氏名】 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社

大阪製作所内

【氏名】 '蛙許出願人**'**  下田 浩平

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102691

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100111176

【弁理士】

【氏名又は名称】 服部 保次

【選任した代理人】

【識別番号】 100112117

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 幹雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100116366

【弁理士】

【氏名又は名称】 二島 英明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008224 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1

 【包括委任状番号】
 0114173



## 【請求項1】

金属粉末、ガラスフリット及び有機ビヒクルを主成分とする導電性ペーストであって、前記金属粉末は、一次粒子の平均径が $0.1\sim1~\mu$  mの球状粒子(A)を $5.0\sim9.9$  重量%と、一次粒子の平均径が5.0 m以下の球状粒子(B)を $1\sim5.0$  重量%とからなり、かつ、前記ガラスフリットは、ガラスフリットと金属粉末の合計値に対して1 重量%以上、1.5 重量%以下であることを特徴とする、導電性ペースト。

## 【請求項2】

前記金属粉末は、球状粒子(A)が90~97重量%、球状粒子(B)が3~10重量%である、請求項1に記載の導電性ペースト。

## 【請求項3】

前記金属粉末は、金属単体、合金および複合金属から選ばれる請求項1又は2に記載の 導電性ペースト。

## 【請求項4】

前記金属粉末は、銀、金、銅及びニッケルから選ばれる請求項3に記載の導電性ペースト。

## 【請求項5】

前記金属粉末が、銀である請求項4に記載の導電性ペースト。

#### 【請求項6】

「ガラスフリットは、鉛を含有せず、かつ作業点が500℃以下のガラスフリットである 、請求項1乃至5のいずれかに記載の導電性ペースト。

## 【請求項7】

前記ガラスフリットの作業点が450℃以下である、請求項6に記載の導電性ペースト

#### 【諸求項8】

ガラスフリットが粉末状であり、その平均径が2μm以下である、請求項1乃至7のいずれかに記載の導電性ペースト。

#### 【請求項9】

有機ビヒクルが、分子量10000~2000のエチルセルロースをプチルカルビトールアセテートに10~20重量%溶解したものである、請求項1乃至8のいずれかに記載の導電性ペースト。

#### 【書類名】明細書

【発明の名称】導電性ペースト

### 【技術分野】

## [0001]

本発明は、電子機器部品等に用いられる加熱焼結に適した導電性ペーストに関する。 【背景技術】

## [0002]

電子機器部品に用いられる導電性ペーストは、電極パターンを印刷により形成できる面で、多く使用されている。最近では、塗布形成したパターンを加熱焼結することによりいっそうの低抵抗化をはかる方法がとられる場合がある。導電性ペーストに使用される金属粉は、焼結の進行により金属粉間の接触抵抗が下がり、塗布パターンとして、より良好な導電性を示すことになる。又、同時に、形成したパターンと基板との固着を確かなものとするために、ガラスのような無機材料を結合材として添加する方法がとられており、それら材料が提供されている。たとえば、Ag粉末とPd粉末とガラスフリットとを有機ビヒクルに分散させた導体ペーストであり、前記無機結合剤には酸化ビスマスとガラスフリット(PbO-SiO2-B2O3-ZnO系)を用いている開示がある(特許文献1参照)。このようにすると形成された回路の耐摩耗性が向上すると記載している。

また、銀粉末を主成分とし、 $SiO_2$  粉末とガラスフリット( $PbO-SiO_2$  系)と有機ビヒクルからなる銀系導体ペースト(導電性ペースト)の開示がある(特許文献 2 参照)。 $SiO_2$  粉末を加えることで、焼結時に膜の形成が行われ、耐メッキ性が向上する記載がある。

## [0003]

導電性ペーストに使用するガラスフリットは、上記のように鉛を含むものの他、鉛を含まないガラスフリットも使用される(特許文献3参照)。ただし、そのガラスフリットの軟化点は580~800℃であるガラス(SiO2-Al2O3-B2O3-MgO-CaO)が用いられている。

さらには、導電性ペーストに用いる各成分を分けて記載してある文献もある(特許文献 4 参照)。金属粉末には貴金属粉末が用いられ、形状は球状が好ましく、粒径が 0.1~3.0 μ m との記載がある。ガラス粉末には従来から公知の SiO2、Al2O3、PbO、CaO、B2O3 等を主成分とした 450~650℃に軟化点を有するガラス粉末と記載されている。有機ビヒクルは、金属粉末と結合材とを混合し、塗布する際に適した材料とするために用いられる分散剤であり、溶剤成分と樹脂成分及び添加剤成分を含んでいる。溶剤成分として好ましくはフタル酸ジエチル、ターピネオールを組み合わせて使用すると良いとの記載がある。樹脂成分はマレイン酸樹脂、エチルセルロース、アクリル樹脂を併用するのが好ましいとされている。添加剤成分は、脂肪酸アマイドワックスが必須成分とされる。

#### [0004]

【特許文献1】特開平4-192208号公報、(第1頁第1欄特許請求の範囲、第 2頁右上欄実施例、第3頁発明の効果)

【特許文献 2 】 特開平 1 0 - 1 0 6 3 4 6 号公報、(請求項 1 、 0 0 0 6 、 0 0 1 4

【特許文献3】特許第2941002号公報、(第2頁第4欄6行-15行)

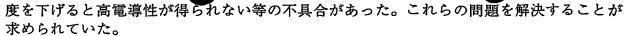
【特許文献4】特開2003-132735号公報、(0017-0023)

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0005]

前記特許文献1~4に記載されるように、加熱焼結して用いる導電性ペーストは貴金属粉、ガラスフリット、有機ビヒクルから形成されるのが常套手段であり、それらの成分の組み合わせにより、種々の用途や特性改良がなされているが、従来の導電性ペーストは、導電性を高めるにはより高温の(例えば500℃以上の)焼結が必要であり、この焼結温



本発明は、前記問題を解決すべく、高導電性である導電性ペーストであり、かつ焼結温度の低温化等、ペーストの作業性の向上を追求したものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### [0006]

本発明になる導電性ペーストは、金属粉末、ガラスフリット及び有機ビヒクルを主成分とする導電性ペーストであって、前記金属粉末は、一次粒子の平均径が0.1~1μmの球状粒子(A)を50~99重量5と、一次粒子の平均径が50nm以下の球状粒子(B)を1~50重量%とからなり、かつ、前記ガラスフリットは、ガラスフリットと金属粉末の合計値に対して1重量%以上、15重量%以下であることを特徴とする。即ち、高導電性を得るには、細かい金属の粒子が密集するのが好ましいが、本発明では、該粒子間にさらに細かい粒子が充填され、かつ、より低温で焼結が進行するため、金属の粒子の充填密度が高くなると同時に、より低温の焼結で導電性を向上することができる。

特に、前記金属粉末は、球状粒子(A)が90~97重量%、球状粒子(B)が3~10重量%の範囲であると、前記充填密度と低温焼結の効果が十分に得られ、かつ製造コストが高くなる球状粒子(B)の使用量を多くしないので経済的であり、好ましい。

#### [0007]

本発明における金属粉末は、金属単体、合金及び複合金属から選ばれるもので有ればよい。特にその金属種類は、銀、金、銅及びニッケルから選ばれるのが好ましい。

その中でも銀であると、導電性ペーストとして特に好ましい特性を示す。

#### [0008]

使用するガラスフリットは、鉛を含有せず、かつ金属粉末として銀を用いる場合には、作業点が500℃以下のガラスフリットであるのが好ましい。鉛を含まず、比較的低温で作業できるため、作業性が向上する。さらに好ましくは作業点が450℃以下のガラスフリットを用いるのが良い。

ガラスフリットが粉末状であり、その平均径が 2 μ m以下であるものを用いると、分散性が向上し、上記の金属粉の組み合わせ効果がより発揮される。

#### [0009]

一方、有機ビヒクルについては、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂を溶解し、ペーストを塗布される基材にたいし非腐食性の溶剤と、前記樹脂の組み合わせが好適である。例えば、スクリーン印刷用には、分子量10000~2000のエチルセルロースをブチルカルビトールアセテートに10~20重量%溶解したものを有機ビヒクルとして用いるのが、スクリーン印刷時の塗布性に優れ、特に好ましい。

#### 【発明の効果】

## [0010]

本発明になる導電性ペーストは、焼結後の金属粒子の充填密度が高くなることにより、 特に導電性向上に効果的であり、好ましいガラスフリット、有機ビヒクルを組み合わせる ことにより、作業性が向上できる。また、スクリーン印刷性も向上する。

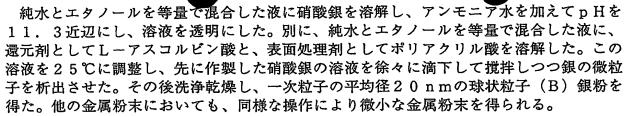
#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0011]

本発明に用いる金属粉は、(A)及び(B)の2種類あるが、一次粒子の平均径が0.  $1\sim 1~\mu$  mの球状粒子(A)は、市販されているものを使用することができる。例えば、三井金属鉱山(株)製銀粉 S P Q 0 3 S では平均粒径 0.  $5~\mu$  m、比表面積 1.  $4~m^2~\ell$  g、 $\rho$ ップ密度 4.  $2~g/c~m^3$  等が該当する。

一次粒子の平均径が50 n m以下の球状粒子(B)は、金属化合物を湿式還元処理することにより作成できる。具体的には、水若しくは水と低級アルコールの混合物に水溶性の金属化合物を加え溶解した液に、還元剤と表面処理剤を溶解した水溶液を加え30℃以下で撹拌する。

本発明では、金属粉末として銀粉を例に挙げると以下のように作製できる。



## [0012]

以上の得られた球状粒子(A)及び(B)の2種類の銀粉は、それぞれ単独で導電性ペーストとして使用可能である。しかし、球状粒子(A)のみで導電性ペーストを作製した場合は、焼結温度を高くすれば導電性の向上が図れる。しかし、作業性を良くするためには焼結温度を低く設定するとよいが、抵抗値が大きくなる。また、球状粒子(B)のみで導電性ペーストを作製した場合は、焼結温度が低く設定されても十分にバルクの銀に近い導電性となる。しかし、より高コストの球状粒子(B)を大量に使用することになり、経済的ではない。

## [0013]

特に作業性の面から焼結温度を下げ、また十分な導電性を得、かつ経済的な判断から本発明が得られた。すなわち、2種類の大きさを有する金属粉末を一定比率で混合して用いるものである。球状粒子(B)が1重量%未満であると、残りの99重量%が球状粒子(A)となり、球状粒子(A)の周りに球状粒子(B)が十分行き渡らず、低温焼結の効果もごく局所的にとどまるため、焼結時に十分な導電経路を形成しない。このため、抵抗値が球状粒子(A)のみで作成したものに近い状態となる。また、球状粒子(B)が50重量%を超えると、球状粒子(A)を球状粒子(B)が完全に取り囲んだ状態となり、導電性は十分となるが、球状粒子(B)を多く使用するために、コストが嵩む。従って、球状粒子(A)が50~99重量%、球状粒子(B)が1~50重量%の範囲で用いるのが良い。好ましくは、球状粒子(A)を90~97重量%、球状粒子(B)を3~10重量%の範囲で用いると、低い温度で焼結でき、導電性も十分あり、コストも抑えられる。

#### [0014]

ガラスフリットは、配合量としては、微量から使用できる。しかし、配合量が0ではガラスフリットの役割が果たせず、多く使用すると導電性への影響がでるため、通常は金属粉末とガラスフリットとの合計値に対して0.1~15重量%程度の範囲で使用されている。本発明においては、1重量%以上、15重量%以下の範囲、より好ましくは1重量%以上、10重量%以下の範囲で用いると、ペーストが塗布される基板との密着性も良く、導電性の障害にもならない。

また、ガラスフリットの種類は、市販品から選択することができる。まず、環境衛生上、鉛を含まないガラスフリットを使用するのがよい。しかし、ガラスフリットの作業点は、酸化鉛(PbO)を添加成分として加えると低温化でき好ましいが、鉛フリーであり、かつ作業点が500 C以下のガラスフリットは限られる。さらに、作業点が450 C以下となるとより選択が難しい。これに該当するものとして、例えば、旭硝子(株)製「1100 J「1100 B」、日本フリット(株)製、「BR10 J 等を挙げることができる。このような、鉛フリーのガラスフリットでかつ低温作業点を有するものは、基本的にBi系のものが多い。主成分はBi2O3 で、他にCay B をが少量添加されているものが好ましく使用できる。

## [0015]

なお、ガラスフリットのサイズは、使用する金属粉末の大きさが細かいこともあって、通常使用するサイズのガラスフリットでは、偏析しやすい。導電性ペーストにして印刷後、焼結する時点で、導電性に影響することがある。従って、ガラスフリットのサイズは、平均径が 5 μ m以下のものを使用するとよい。また、サイズによりバラツキがあるため、最大径が 5 0 μ m以下のものが適当である。好ましくは、偏析しにくくかつ導電性にも影響を与えない、平均径 2 μ m以下のものを用いると良く、その中でも最大径が 5 μ m以下のものを選択するとよい。



本発明に用いる有機ビヒクルは、前記金属粉末とガラスフリットを均一に混合した状態を維持し、かつスクリーン印刷等の基板への塗布時に、均一かつ印刷パターンの滲みや流れを抑えた特性を必要とする。これらの特性を維持するには、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂を溶解し、かつペーストを塗布される基材に対し非腐食性の溶剤と、前記樹脂の組み合わせが好適である。有機ビヒクルを導電性ペーストにして印刷する場合、印刷の線幅等により、ビヒクルに使用する樹脂の分子量、樹脂濃度等を調整する必要があるが、本発明においては、印刷の線幅が200μm以下であるような細いパターンを描く場合、有機ビヒクルとして、分子量10000~2000のエチルセルロースをブチルカルビトールアセテートに10~20重量%溶解したものを好適に用いることができる。

## 【実施例】

## [0017]

以下に実施例を示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例1~6. 比較例1~3)

有機ビヒクルとして、ブチルカルビトールアセテートに分子量18000のエチルセルロースを溶解し、樹脂分濃度14重量%の溶液とした。これに表1に示す種類と量の金属粉末として銀粉を加え、回転撹拌脱泡機を用いて均一に混合し、さらに表1に示す種類と量のガラスフリットを加えて混合を継続し、観察により均一と判断してから、この溶液を三本ロールミルに通し導電性ペーストを作製した。

導電性ペーストとして、実施例 $1\sim6$ , 比較例 $1\sim3$ 全て常態における偏析・外観の異常等は観察されなかった。

## [0018]

作成された導電性ペーストのサンプルを、ガラス基材(旭硝子(株)製PD200基板)に製膜(50mm幅×90mm長さ)し、これを恒温槽に入れ、200℃×30分加熱し、その後表1に示す焼結温度(450℃と500℃)の焼結炉に移し、30分加熱した。焼結後、恒温槽にてアニールして抵抗評価のサンプルとした。抵抗評価には、JIS K 7194に準拠する低抵抗率計(三菱化学(株)製ロレスターGP)を用いた。

得られたそれぞれの膜の特性結果を表1に示す。

[0019]



			- May 44 ct	th the following	おお庭り	中体面人	田特色5	中格鱼6	上較倒1	比較例2	比較例3
			<b>天</b> 脆例1	天施彻2	米個別の		X JULY IN	K K		100000	
日本	古様ピアクル・オー		40	40	40	49	40	40	40	40	94
	古場にした。	+シプル☆*2	0	0	°	5	0	0	0	0	0
		キンプルB*3	5	5	2	0	0	15	2	0.5	15
		サンプルC*4	0	0		0	S	0	0	0	0
	<b>本屋松士(组松)</b>	おおお子(∀)*5	06	70	20	8	8	81	95	94.5	85
		٠   ۶		25	45	15	5	4	0	5	0
	1	i la	۶	9.0	1	47	2.5	33	4.5	2.2	7.8
和	対抗値 ( # 52 · cm ) 溶散	第指道版45000444444444444444444444444444444444	7.7	7.7	9.1	200	9.1	28	4.0	2.0	7.2
		<b>架粘油度500 C</b>	7.7	7.7		1,1	l	l			0
	世 なんの な が は 対 な の と な が は か と か と か と か と か と か と か と か と か と か	<b>俸給温度450°C</b>	0	0	0	۵	0	0	<b>)</b>	×	2
		<b>牵結消車500℃</b>	C	0	0	0	0	0	0	×	0
		- Commerce	)								

\*1:エチルセルロース(MW;18000)14重量%、ブチルカルビトールアセテート残部

\*2:平均粒径;1.5μm、最大粒径;5μm、作業点;475°C \*3:平均粒径;1.5μm、最大粒径;5μm、作業点;425°C

\*4:平均粒径;3 m、最大粒径40 m、作業点;425°C

\*5:球状、一次粒子平均径;0.5 mm

\*6:球状、一次粒子平均径;20nm

【0020】 表1から判別できるように、焼結温度500℃で作成したサンプルは、実施例1~6及 出証特2004-3056412

び比較例 2 共に判断基準である抵抗値 3  $\mu$   $\Omega$  · c m以下の値のものが得られ、高導電率となった。ところが、比較例 1 、 3 では、使用した銀粉が球状粒子(A)のみであるため、抵抗値が 3  $\mu$   $\Omega$  · c mを超え、十分な導電性が得られていない。特にガラスフリットの配合量が 1 5 重量%と上限配合量である比較例 3 では、より抵抗値が大きくなり、導電性が低下した。

また、作業点が475℃のガラスフリットを用いた実施例4では、500℃での焼結では十分な導電性を有するが、450℃で焼結すると、十分な導電率を示していない。

実施例 6 の例は、ガラスフリットの量を上限(15重量%)としたため、導体中のガラス量が増加し、導電性がやや低下する。しかし、500℃での焼結により、抵抗値 3 μ Ω・c m以下となっている。この結果から、ガラスフリットの量は10重量%以下とした方が好ましい結果を得られる。

実施例 5 では、ガラスフリットの粒度が大きめのものを使用している。このため、 5 0 0  $\mathbb C$ の焼結温度では、十分に流動したと推定され、抵抗値も充分小さい。ところが、 4 5 0  $\mathbb C$ で焼結したサンプルは、抵抗値がやや大きめになっている。この現象は、ガラスフリットに存在する最大径に近い粒度のガラス粒子が抵抗となったためと推定する。ガラスフリットのサイズは、この例から平均粒径 2  $\mu$  m以下が好ましく、その中でも最大粒径 5  $\mu$  m以下のものがより好ましい。

#### [0021]

次に、導電性ペーストの基板への密着性について試験した。使用したサンプルは、100mm×100mmのガラス基板に抵抗評価に用いたサンプルと同様の処理により、前記2種類の焼結温度(450℃、500℃)で実施したものである。この基板に10mm間隔の碁盤目状に切り込みを加え、上面に粘着テープを被せ、テープ剥離試験を10回行い、その後の剥がれ具合をチェックした。その結果を表1に併記する。なお、評価指標は、○:剥がれ無し、△:一部に剥がれ確認、×:剥がれあり(面積比50%以上)としている。

この結果、ガラスフリットの配合量が少なかった比較例 2(ガラスフリット 0.5 重量%)は、剥がれが見られ、密着性が良くない。また、作業点 4.75 でのガラスフリットを用いた実施例 4 では焼結温度 5.0 での場合は問題ないが、4.50 で焼結した場合は、一部剥がれが見られた。そのほかのサンプルは、実施例、比較例共に十分基板に接着していた。

#### [0022]

以上の結果より、高導電性を必要とする導電性ペーストには、本発明のように球状粒子 (A) の金属粉末と、球状粒子 (B) の金属粉末との、2種類の金属粉末を組み合わせて 用いるのが良いことがわかる。また、その使用比率は、高価な球状粒子 (B) の量を抑えた、球状粒子が90~97重量%、球状粒子 (B) が3~10重量%の範囲で使用するのが導電性にも問題なく、経済的である。

また、ガラスフリットの量は、0.5重量%では十分ではないと推定される。1重量%以上が好ましい。そして15重量%では、作業条件によっては導電性に影響が見られ、実用上は問題ないが、好ましくは10重量%以下に抑えるのが良い。ガラスフリットの作業点は低いほど好ましく、500℃以下の作業点を有するものが好ましい。本発明では全て鉛フリーのガラスフリットを使用しているが、より好ましくは、450℃以下の作業点を有するものを用いると、より低温で作業できる。

ガラスフリットのサイズは、サンプルB(平均粒径;1.5  $\mu$  m、最大粒径 5  $\mu$  m)程度、即ち平均径 2  $\mu$  m以下のものが好ましく使用できる。

## 【産業上の利用可能性】

#### [0023]

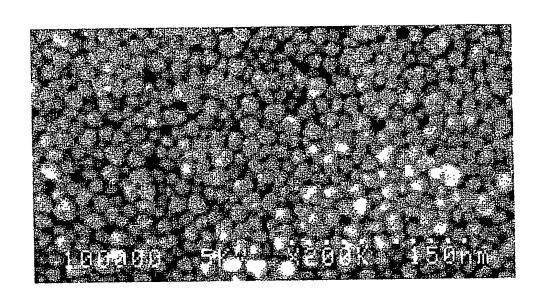
以上のように本発明になる導電性ペーストは、特に高電導性を必要とする分野に好まし く用いられる。具体的には、フラットパネルディスプレイの電極形成等に最適である。

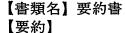
#### 【図面の簡単な説明】

### [0024]

【図1】本発明に使用する一次粒子の平均径が50 nm以下の銀粉を表した電子顕微 鏡写真の例である。

【書類名】図面 【図1】





【課題】 導電性ペーストの高導電性を確保し、かつより低温での焼結作業が可能な導電性ペーストを提供する。

【解決手段】 金属粉末、ガラスフリット及び有機ビヒクルを主成分とし、前記金属粉末は、一次粒子の平均径が $0.1\sim1\mu$ mの球状粒子(A)を $50\sim99$ 重量%と、一次粒子の平均径が50nm以下の球状粒子(B)を $1\sim50$ 重量%とからなり、かつ、ガラスフリットは、ガラスフリットと金属粉末の合計値に対して1重量%以上、15重量%以下である。また、該ガラスフリットは鉛を含まず、作業点が500度以下であり、平均径が $2\mu$ m以下のものが好ましい。有機ビヒクルは、分子量 $10000\sim2000$ のエチルセルロースをブチルカルビトールアセテートに $10\sim20$ 重量%溶解したものが好ましく使用できる。

【選択図】 図1

1/E

## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-289607

受付番号 50301318049

書類名. 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成15年 8月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月 8日

## 2003-289607

## 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 1990年 8月29日

新規登録

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

住友電気工業株式会社 氏 名